云 南 植 物 研 究 1989；11(3)：267—270
Acta Botanica Yunnanica

丽江乌头中的一个新二萜生物碱

陈泗英　邱林刚*

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要　从丽江乌头根中分离、鉴定了三个二萜生物碱成分，其中碱Ⅰ、碱Ⅱ分别为已知成分阿克诺辛（aconosine）和嘟拉碱（dolaconine）；碱Ⅲ为一新的C_{18}-型二萜生物碱，从MS、IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR等光谱数据推定了其结构，并命名为丽日碱甲(liconosine A)。

关键词　乌头属；丽江乌头；二萜生物碱；丽日碱甲

丽江乌头（*Aconitum forrestii* Stapf）为毛茛科乌头属植物，在丽江不同地区采集到的该种植物样品所含化学成分各不相同[1－5]。本实验所用植物样品是采自云南省丽江玉龙丽日各下台（与上台海拔相差300公尺），从其根中共分到三个二萜生物碱，经MS、IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR的解析及与标准样品的对照，将碱Ⅰ、碱Ⅱ分别鉴定为阿克诺辛（aconosine）和嘟拉碱（dolaconine）。本文主要报道碱Ⅲ（3）的光谱数据及结构推导。

碱Ⅲ为无色针状结晶，mp 240—242℃。根据质谱及元素分析确定其分子式为$C_{20}H_{29}NO_4$。MS（m/z）：347（M^+，28）、332（M^+-15，6）、317（M^+-30，100）、316（M^+-31，60）。IR（cm^{-1}）：3500（OH）、1650（N＝C）。^{1}H NMR（δ）：3.26、3.36（各3H，s，2×OCH_3）、4.1（1H，b.s，C_{17}-H），4.2（1H、t，J＝5Hz，C_{14}-βH），7.5（1H，b.s，C_{19}-H）。^{13}C NMR数据见表1。故碱Ⅲ应有示性式$C_{18}H_{21}N(OCH_3)_2(OH)_2$，为$C_{18}$型氮去烷基二萜生物碱。

质谱中M^+-15的碎片离子峰很弱，而具有很强的M^+-31的碎片峰，表明C_1为α-甲氧基取代[6]；氢谱中在δ0.8左右未显示C_{18}特征的叔甲基氢讯号，又无C_{18}位亚甲基质子的AB系统吸收峰，且碳谱中也无低场的三重峰，因此碱Ⅲ为C_{18}-型二萜生物碱。δ4.0左右无C_6甲氧基取代时相应的偕质子讯号，以及根据生源关系将另一甲氧基指定在C_{16}β取代。至于两个羟基的位置，根据氢谱中有C_{14}α-羟基取代时的偕质子讯号（δ4.2，1H，t，J＝5 Hz）以及几乎所有的该类生物碱具C_8含氧取代[7]，故二个羟基分别指定在C_{14}和C_8位，这点由碳谱δ75.0(d）和72.0（s）的^{13}C讯号与阿克诺辛比较也得到了证明。又从红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱知道该化合物的氮是去烷基并

1988-07-04收稿

* 西藏生物所进修生

与C_{17}或C_{19}形成了碳氮双键；核磁共振氢谱示C_{19}-H δ 值为7.5（1H, b.s），由于C_{19}-H与C_4-H的偶合常数很小，而且还与C_{17}-H有远程偶合，所以示宽的单峰；C_{17}-H的化学位移为4.1（1H, b.s），由于C_{17}-H与C_7-H的双面夹角接近90°，所以与C_{19}-H同样的原因，C_{17}-H也显示宽的单峰，故只能是C_{19}与氮形成了C＝N，^{13}C NMR中的δ 175.0（d）的讯号也证明了这一点。C_{17}-H因受C＝N的影响，由通常的δ 3.0左右向低场位移至δ 4.1，又从^{13}C NMR中看到，由于受该C＝N各向异性效应的影响，C_1、C_2和C_3的δ值与阿克诺辛相应的碳比较分别向高场偏移约6、9、16个ppm，C_4和C_5分别向低场位移8和9 ppm，故碱Ⅱ推定为（3）式，并命名为丽日碱甲（liconosine A）。

1 R= H
2 R= Ac

3

表1　丽日碱甲的^{13}C NMR化学位移

Table 1　^{13}C NMR chemical shifts of liconosine A(δ, ppm)

Carbon	aconosine	liconosine A	Carbon	aconosine	liconosine A
1	86.5	80.6(d)	12	26.3	26.9(t)
2	29.1	20.7(t)	13	45.7	43.2(d)
3	36.6	20.8(t)	14	75.6	75.0(d)
4	30.0	38.4(d)	15	39.3	38.7(t)
5	45.6	54.3(d)	16	82.3	80.9(d)
6	27.9	26.7(t)	17	63.1	60.8(d)
7	46.2	43.7(d)	19	50.4	175.0(d)
8	73.2	72.0(s)	C-1′	56.4	56.7(q)
9	47.2	45.3(d)	C-16′	56.4	56.7(q)
10	38.3	37.3(d)	N-CH_2	49.6	
11	48.8	48.8(d)	CH_3	13.6	

陈泗英等[1－3]从采自云南丽江玉龙丽日各上台的丽江乌头根中分得的成分有chasmanine、talatizamine、yunaconitine、forestine、foresticine、acoforine、crassicauline A、acoforesticine、acoforestinine、8-deacetyl-yunaconitine等，皆属C_{19}型二萜生物碱的酯碱或胺醇，而王崇恒等[4，5]从丽江乌头中分到的成分有liwaconitine、

vilmorrianine C、crassicauline A、yunaconitine、chasmaconitine、aconosine、camaconine等，除 aconosine 属C_{18}型二萜生物碱外，其它皆为C_{19}型二萜生物碱；而此次研究所分到的植物成分全为C_{18}型二萜生物碱，而且碱Ⅲ的这种氮去烷基碳氮双键形式的C_{18}型二萜生物碱还属首次得自植物体中的天然产物；更有趣的是在不同的海拔、地区，同种植物的成分变化如此之大，也给化学分类和化学生态学增加了新的内容。

实　验　部　分

本实验所用植物样品采自云南省丽江玉龙丽日各下台。熔点用微量熔点仪测定，未校正。核磁共振谱用Brucker WH-90脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定，以$CDCl_3$为溶剂，TMS为内标；红外光谱用 IR-450 型分光光度计（KBr 压片）测定。质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定，采用20 eV的电子轰击电离源。薄层层析采用硅胶G硬板，展开剂：（1）环已烷-二乙胺（4：1）；（2）氯仿-甲醇-丙酮（4：1：1），改良碘化铋钾试剂显色。

生物碱的提取分离

丽江乌头根粉6970克，用85%乙醇室温浸泡三次，每次浸泡三天，减压蒸去乙醇，所得浸膏用 2%H_2SO_4 溶液提取，合并酸水液，再用氨水碱化并用氯仿萃取，蒸去氯仿，得总生物碱41.5克。

总碱用750克硅胶（200—300目，上海五四化学试剂厂生产）上柱，用石油醚－丙酮梯度洗脱（从9：1开始），每份收集约200 ml, 5—12份得碱Ⅰ（8.9克），3—4份（约10.6克）经氧化铝柱层析，用石油醚－乙酸乙酯（10：1）洗脱，得碱Ⅰ 7.7克和碱Ⅱ 2.4克。28—105份由制备薄层层析得碱Ⅲ（微量）。

碱Ⅰ的鉴定

碱Ⅰ为无色柱状结晶，mp 147℃（丙酮）。分子式$C_{22}H_{35}NO_4$。其质谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱与已知样品阿克诺辛（aconosine）一致[8]，二者的薄层层析Rf值一致。

碱Ⅱ的鉴定

碱Ⅱ为无色簇状结晶，mp 43—45℃。分子式 $C_{24}H_{37}NO_5$。其质谱、核磁共振氢谱与已知生物碱嘟拉碱（dolaconine）一致[8]，二者的薄层层析Rf值相同，混合熔点不下降。

碱Ⅲ的鉴定

碱Ⅲ为无色针状结晶，mp 240—242℃（甲醇、丙酮）。分子式$C_{20}H_{29}NO_4$，元素分析（%）：C 68.94, H 8.49, N 3.77；计算值：C 69.13, H 8.49, N 4.03。MS (m/z)：347 (M^+, 28)、332 (M^+-15, 6)、317 (M^+-30, 100)。IR (cm^{-1})：3500 (OH)、1650 (N=C)。^1H NMR (δ, ppm)：3.26、3.36（各3H, s, 2×OCH_3），4.1 (1H, br. s, C_{17}-H)、4.2 (1H, t, J=5Hz, C_{14}-βH)、7.5 (1H, br. s, C_{19}-H)。^{13}C NMR见表1。

致谢 本文中的红外、质谱、核磁共振谱、元素分析皆由本室仪器组测定；植物标本由王文采先生鉴定；样品由本所吕正伟采集。

参 考 文 献

1 Pelletier S W, Joshi B S, Chen Siying et al. *J Nat Prod* 1984; **47**(3):474—477
2 Pelletier S W, Joshi B S, Glinski J A, *Heterocycles* 1987; **25**: 365—376
3 陈泗英，刘玉青．云南植物研究 1984; **6**(3):338—340
4 王崇恒，陈迪华，宋维良．中草药 1983; **14**(1): 5—7
5 Wang Chongheng, Chen Dihua, Sung Weiliang. *Planta Med* 1983; **48**: 55
6 Yunusov M S, Rashikez Ya V, Telnov V A, Yunusov S Yu. *Khim Prir Soedin* 1969; **6**:515—519
7 王峰鹏．药学学报 1981; **16**: 943
8 罗士德，陈维新．化学学报 1981; **39**(8): 808—810

A NEW DITERPENOID ALKALOID FROM ACONITUM FORRESTII

Chen Siying, Qiu Lingang

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract Three C_{18}-diterpenoid alkaloids were isolated from *Aconitum forrestii* Stapf collected in Lijiang area, Yunnan province, at the altitute of 3200 m, two known alkaloids, aconosine(1), dolaconitine(2), and one new alkaloid, liconosine A (3), whose structures were determined based on spectroscopic evidence.

It is interesting to note that liconosine A (3), whose structure feature is dealkyled and with N=C double bond, appears to be unique in the C_{18}-diterpenoid alkaloids. More than interesting is that the chemical components of this plant is different according to its growing altitute. The once studied *Aconitum forrestii* Stapf collected in Lijiang area, Yunnan province, at the altitute of 3500 m, contained thirteen C_{19}-diterpenoid alkaloids, which indicates that difference in plant growing altitute leads to different chemical types. Since C_{19}-diterpenoid alkaloids are more evolved than C_{18}-type, the above result will possibly be significant for chemical ecology.

Key words *Aconitum*; *A. forrestii*; Diterpenoid alkaloid; Liconosine A